

Física Estadística

Tercer curso del Grado en Física

J. Largo & J.R. Solana

[largoju at unican.es](mailto:largoju@unican.es)

[solanajr at unican.es](mailto:solanajr@unican.es)

Departamento de Física Aplicada
Universidad de Cantabria

Física Estadística

Largo-Solana

Gas ideal clásico

Factorización de la función
de partición

Gas ideal monoatómico

Gas ideal diatómico

Tema propuesto: Gas ideal
poliatómico

Gas ideal clásico

Factorización de la función de partición

Gas ideal monoatómico

Gas ideal diatómico

Tema propuesto: Gas ideal poliatómico

- Considerar un gas, con N , V , T .
- las fuerzas intermoleculares son despreciables;

$$E_{potencial} \ll E_{cinetica}$$

- La energía total del sistema será, pues, la suma de las energías de las moléculas individuales y

$$Q = Z^N$$

$$Z = \sum_{i=0}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_i}$$

La energía de cada molécula consta en general de una serie de contribuciones: traslación, rotación, vibración y electrónica.

$$H = H_t + H_r + H_v + H_e$$

Estos términos son independientes entre sí y por tanto

$$Z = Z_t Z_r Z_v Z_e$$

y también la función de partición para el sistema total

$$Q = Q_t Q_r Q_v Q_e$$

donde:

$$Q_t = \frac{Z_t^N}{N!} \quad ; \quad Q_r = Z_r^N \quad ; \quad \text{etc.}$$

$$Z_t = \sum_t e^{-\varepsilon_t/kT} \quad ; \quad Z_r = \sum_r g_r e^{-\varepsilon_r/kT} \quad ; \quad \text{etc.}$$

ε_t son los niveles de energía traslacional de las partículas, ε_r los niveles de energía rotacional, etc., y

- g_r es la degeneración de los niveles de energía rotacional de las partículas (los niveles de energía traslacional son no degenerados).
- La separación energética $\Delta\varepsilon$ entre niveles de energía verifica:

$$\Delta\varepsilon_t \ll \Delta\varepsilon_r \ll \Delta\varepsilon_v \ll \Delta\varepsilon_e$$

Física Estadística

Largo-Solana

Gas ideal clásico

Factorización de la función de partición

Gas ideal monoatómico

Gas ideal diatómico

Tema propuesto: Gas ideal poliatómico

- A bajas temperaturas, las partículas tendrán accesibles un gran número de niveles de energía translacional, pero se encontrarán en los niveles fundamentales del resto de las formas de energía (ya que el salto energético será demasiado grande).
- A temperaturas más elevadas, también tendrán accesibles un gran número de niveles de energía rotacional, etc...

En un gas ideal a temperaturas suficientemente bajas, sólo intervienen los grados de libertad translacionales,¹

$$Q = Q_t = \frac{1}{N!} \left[\sum_t e^{-\varepsilon_t/kT} \right]^N$$

para un gas diluido, incluso a bajas temperaturas, $\Delta\varepsilon_t \ll kT$, podemos pasar de la distribución discreta (cuántica) a la continua (clásica) en el espacio fásico

¹Basta considerar la función de partición rotacional Z_t , o Q_t , pues las demás valen 1.

La función de partición canónica del sistema

$$Z_t = \frac{1}{h^3} \int \int \int_V dx dy dz \int \int \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mkT}} dp_x dp_y dp_z$$

$$Z_t = \frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{3/2}$$

$$Q = Q_t = \frac{Z_t^N}{N!} = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3N/2} = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\Lambda^3} \right)^N$$

donde hemos introducido el factor $1/N!$ para tener en cuenta la corrección de indiscernibilidad y la **longitud de onda térmica**

$$\Lambda = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{-1/2}$$

En un sistema ideal, la función de partición de partículas individuales es proporcional al volumen accesible.

El significado físico de Λ

$$\langle \varepsilon_t \rangle = \frac{\langle p^2 \rangle}{2m} = \frac{3}{2}kT$$

de modo que el momento medio es:

$$\langle p \rangle \sim (mkT)^{1/2} \sim h/\Lambda$$

$$\Lambda \sim \frac{h}{\langle p \rangle}$$

la longitud de onda de De Broglie de una partícula es h/p . La longitud de onda térmica es del orden de la longitud de onda de De Broglie media de las partículas del sistema.

La energía libre

Una vez conocida la función de partición canónica, podemos hacer uso de la ecuación fundamental del colectivo canónico,

$$F = -kT \ln Q$$

Para el gas ideal monoatómico

$$F = F_t = -NkT \left[\frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) + \ln \left(\frac{eV}{N} \right) \right]$$

donde hemos utilizado la aproximación de Stirling¹, y a partir de la cual pueden obtenerse el resto de las propiedades termodinámicas.

¹ $\ln N! \approx N \ln N - N$, si N es un número suficientemente grande.

Física Estadística

Largo-Solana

Gas ideal clásico

Factorización de la función
de partición

Gas ideal monoatómico

Gas ideal diatómico

Tema propuesto: Gas ideal
poliatómico

Puede demostrarse que:

$$e^{-\alpha} = e^{\mu/kT} = \rho \Lambda^3$$

$e^{-\alpha}$ representa el número medio de partículas en un volumen Λ^3 .

La condición de validez del tratamiento clásico

$$e^{-\alpha} = e^{\mu/kT} = \rho\Lambda^3$$

La condición $e^{\alpha} \gg 1$ ($e^{-\alpha} \ll 1$), equivale a que el número medio de partículas en un volumen Λ^3 sea mucho menor que la unidad

La condición de aplicabilidad del tratamiento clásico es que la longitud de onda térmica sea muy pequeña comparada con la distancia media entre partículas.

Física Estadística

Largo-Solana

Gas ideal clásico

Factorización de la función de partición

Gas ideal monoatómico

Gas ideal diatómico

Tema propuesto: Gas ideal poliatómico

La función de partición de un gas mezcla de dos componentes

los subsistemas son distinguibles, pero en cada uno de ellos las moléculas son idénticas y por tanto son indistinguibles.

La función de partición de un gas mezcla de dos componentes

los subsistemas son distinguibles, pero en cada uno de ellos las moléculas son idénticas y por tanto son indistinguibles. Solución:

$$Q = \frac{Z_1^{N_1}}{N_1!} \frac{Z_2^{N_2}}{N_2!}$$

Mezcla binaria de dos gases

la función de partición canónica translacional se escribirá:

$$Q_t = \left(\frac{2\pi m_1 kT}{h^2} \right)^{\frac{3N_1}{2}} \left(\frac{2\pi m_2 kT}{h^2} \right)^{\frac{3N_2}{2}} \left(\frac{eV}{N_1} \right)^{N_1} \left(\frac{eV}{N_2} \right)^{N_2}$$

a partir de la cual pueden obtenerse la energía libre y el resto de las propiedades.

Física Estadística

Largo-Solana

Gas ideal clásico

Factorización de la función de partición

Gas ideal monoatómico

Gas ideal diatómico

Tema propuesto: Gas ideal poliatómico

Ejercicio

Como caso particular, obtener la entropía de la mezcla y, a partir de ella, comprobar que no se produce la paradoja de Gibbs.

Función de partición rotacional

Si consideramos un gas ideal diatómico con los niveles rotacionales excitados, tendremos que considerar **además** la función de partición rotacional Q_r , o Z_r .

$$\epsilon_r = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{1}{2} \frac{L^2}{I}$$

- $I = \mu r_0^2$, con $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ la masa reducida y r_0 la distancia de equilibrio entre los átomos.
- El momento angular es:

$$\vec{L} = \vec{r}_0 \times \vec{p} = \vec{r}_0 \times \mu \vec{v} = \mu r_0 v.$$

Los niveles de energía rotacional

- El momento angular está cuantizado, y los valores permitidos para su cuadrado vienen dados por $\hbar^2 l(l + 1)$, donde l es el número cuántico rotacional .
- hay $g_r = 2l + 1$ estados rotacionales diferentes con la misma energía de valor: $\epsilon_r = \frac{\hbar^2}{2I} l(l + 1)$

$$\epsilon_r = \frac{\hbar^2}{2I} l(l + 1) = \Theta_r k l(l + 1)$$

donde $\Theta_r = \frac{\hbar^2}{2Ik}$ es la **temperatura característica de rotación**.

La función de partición canónica rotacional

$$\begin{aligned}
 Q_r &= Z_r^N = \left[\sum_r g_r e^{-\varepsilon_r/kT} \right]^N = \\
 &= \left[\sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\Theta_r l(l+1)/T} \right]^N
 \end{aligned}$$

Quando $T/\Theta_r \ll 1$,

los grados de libertad rotacionales no están excitados ($l=0$) y $Q_r \approx 1$

Quando $T/\Theta_r \gg 1$,

podemos transformar la suma en una integral:

$$Z_r \approx \int_0^{\infty} (2l + 1) e^{-\Theta_r(l(l+1))/T} dl = \frac{T}{\Theta_r}$$

corrección de indiscernibilidad,

$$Z_r \approx \frac{T}{\sigma \Theta_r}$$

donde σ es el denominado número de simetría que vale 2 si los dos átomos son indiscernibles y 1 si los dos átomos son discernibles.

La función de partición canónica rotacional

$$Q_r \approx \left(\frac{T}{\sigma \Theta_r} \right)^N = \left(\frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2} \right)^N$$

se pueden obtener las contribuciones rotacionales a las propiedades termodinámicas.

Física Estadística

Largo-Solana

Gas ideal clásico

Factorización de la función de partición

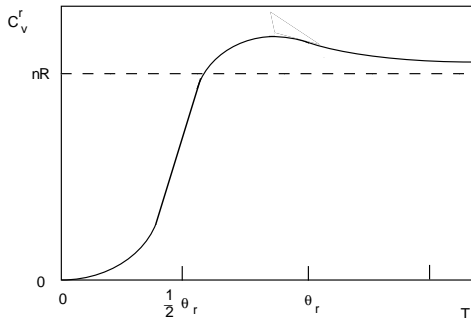
Gas ideal monoatómico

Gas ideal diatómico

Tema propuesto: Gas ideal poliatómico

En particular, la contribución rotacional a la capacidad calorífica de un gas ideal diatómico, cuando $T/\Theta_r \gg 1$, es $C_V^r = Nk$, tal como predice el principio de equipartición de la energía.

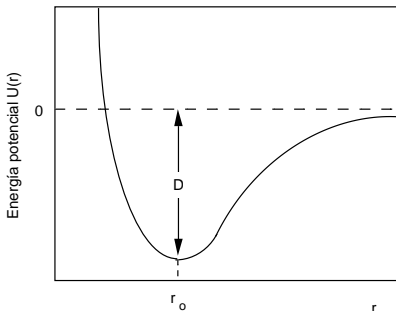
Variación con la temperatura de la contribución rotacional a la capacidad calorífica a volumen constante de un gas ideal diatómico.



Función de partición vibracional

Cuando kT empieza a ser del orden del espaciado entre los niveles vibracionales, comienzan a estar excitados los grados de libertad vibracionales.

En las moléculas diatómicas no hay más que un grado de libertad de este tipo, la distancia r entre los núcleos.



Para vibraciones de pequeña amplitud

alrededor de r_0 , la molécula se comporta como un oscilador armónico cuántico de frecuencia ν :

$$\epsilon_v = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

donde n es el número cuántico vibracional. Tomaremos por conveniencia $U(r_0) = 0$, de modo que $\epsilon_0 = (1/2)h\nu$.

$$\Theta_v = \frac{h\nu}{k}$$

es la **temperatura característica de vibración**

despreciando el acoplamiento entre rotaciones y vibraciones

$$Q_v \approx \left(e^{-\varepsilon_0/kT} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n h\nu/kT} \right)^N =$$

$$= \left[e^{+\varepsilon_0/kT} \left(1 - e^{-h\nu/kT} \right) \right]^{-N}$$

y usando la relación $\frac{1}{1-x} = \sum_{n=0}^{\infty} x^n$, cuando $|x| < 1$.

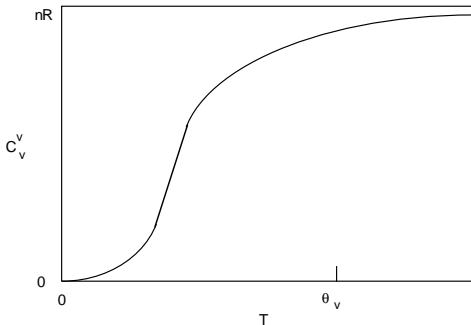
la función de partición canónica vibracional

$$Q_v \approx \left(\frac{e^{-\Theta_v/2T}}{1 - e^{-\Theta_v/T}} \right)^N$$

Podemos obtener las contribuciones vibracionales a las propiedades termodinámicas.

- Si $T/\Theta_v \ll 1$, los grados de libertad vibracionales no estarán excitados y $Q_v \simeq 1$.
- Si $T/\Theta_v \gg 1$, la contribución vibracional será la correspondiente al límite clásico.
- Θ_v es del orden de 3000 K, a temperaturas ordinarias puede despreciarse la contribución vibracional a las propiedades termodinámicas.

Variación con la temperatura de la contribución vibracional a la capacidad calorífica a volumen constante de un gas ideal diatómico.



Resumen

- Realizamos una aproximación clásica. Esta aproximación es válida cuando la distancia entre niveles de energía sucesivos es muy pequeña frente a kT .
- Los grados de libertad electrónicos, se tratarían cuánticamente, pero en ese caso $\Delta E_e \gg kT$ los electrones se encuentran en su estado fundamental ($\Theta_e \sim 50000K$).

Las funciones termodinámicas

$$F = -kT \ln Q = F_t + F_r + F_v$$

$$F_t = -NkT \ln \left(\frac{Z_t e}{N} \right) \quad Z_t = \left[\frac{2\pi mkT}{h^2} \right]^{\frac{3}{2}} V$$

$$F_r = -NkT \ln Z_r = -NkT \ln \left(\frac{T}{\Theta_r} \right)$$

$$F_v = -NkT \ln Z_v = -NkT \ln \left(\frac{e^{-\Theta_v/2T}}{1 - e^{-\Theta_v/T}} \right)$$

Obtener el resto de propiedades termodinámicas.

Física Estadística

Largo-Solana

Gas ideal clásico

Factorización de la función de partición

Gas ideal monoatómico

Gas ideal diatómico

Tema propuesto: Gas ideal poliatómico

Gas	$\Theta_r (K)$
H_2	85
HD	64
D_2	43
HCl	15
N_2	3
O_2	2

Física Estadística

Largo-Solana

Gas ideal clásico

Factorización de la función de partición

Gas ideal monoatómico

Gas ideal diatómico

Tema propuesto: Gas ideal poliatómico

Gas	$\Theta_v (K)$
O_2	2200
HCl	4100
N_2	6100

Función de partición rotacional

- Si la molécula no es lineal, tendrá tres momentos de inercia principales, I_A , I_B e I_C .
- Si los tres momentos de inercia principales son iguales, la molécula se denomina peonza esférica. En tal caso, los niveles de energía rotacional vienen dados por:

$$\epsilon_r = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1)$$

y la degeneración es $g_r = (2l+1)^2$, con $l = 0, 1, 2, \dots$.

Función de partición rotacional

- La contribución a la función de partición de partículas individuales a altas temperaturas es:

$$Z_r = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 I k T}{h^2} \right)^{3/2} = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \left(\frac{T}{\theta_r} \right)^{3/2}$$

Si solamente hay dos momentos de inercia iguales

$$I_A = I_B \neq I_C$$

la molécula se denomina peonza simétrica.

- $\epsilon_r = \frac{\hbar^2}{2} \left\{ \frac{l(l+1)}{I_A} + K^2 \left(\frac{1}{I_C} - \frac{1}{I_A} \right) \right\}$
con $l = 0, 1, 2, \dots$ y $K = l, l - 1, \dots, l$
- la degeneración es $g_r = 2l + 1$.

$$\begin{aligned} Z_r &= \frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 I_A kT}{h^2} \right) \left(\frac{8\pi^2 I_C kT}{h^2} \right)^{1/2} = \\ &= \frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \left(\frac{T}{\theta_A} \right) \left(\frac{T}{\theta_C} \right)^{1/2} \end{aligned}$$

Si los tres momentos son distintos $I_A \neq I_B \neq I_C$

la molécula se denomina peonza asimétrica.

$$Z_r = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \left(\frac{T}{\theta_A} \right)^{1/2} \left(\frac{T}{\theta_B} \right)^{1/2} \left(\frac{T}{\theta_C} \right)^{1/2}$$

El número de simetría es el número de modos distintos en que una molécula puede alcanzar, por rotación, configuraciones indiscernibles.

- $\sigma = 12$ para CH_4 , que tiene simetría tetraédrica.
- $\sigma = 2$ para H_2O
- $\sigma = 3$ para NH_3
- $\sigma = 4$ para C_2H_4
- $\sigma = 12$ para C_6H_6

Función de partición vibracional

Una molécula constituida por n átomos, sus coordenadas quedan determinadas con :

- $3n$ coordenadas
- menos tres condiciones que fija la traslación del centro de masas
- y dos o tres condiciones adicionales debidas a la rotación de la molécula.

Por tanto, hay $3n - 5$ o $3n - 6$ modos independientes de vibración y hay 2 grados de libertad por cada modo vibracional correspondientes a la energía cinética y potencial de vibración.

Si se conocen las frecuencias $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_{n'}$ de los modos independientes de vibración, de forma análoga al caso de moléculas diatómicas,

$$Z_v = \prod_{i=1}^{n'} \frac{e^{-\theta_i/2T}}{1 - e^{-\theta_i/T}}$$

$\varepsilon_i = (1/2)h\nu_i$ y donde $\Theta_i = h\nu_i/k$ es la temperatura característica de vibración para el modo independiente de vibración i . $n' = 3n - 5$ o $n' = 3n - 6$, según el caso. Conocida la contribución vibracional a la función de partición, se pueden obtener las contribuciones a las funciones termodinámicas.

Cuadro: Valores de Θ_r para algunos gases poliatómicos.

Gas	$\theta_A(K)$	$\theta_B(K)$	$\theta_C(K)$
CO₂	0,561	0,561	0,561
H₂O	40,1	20,9	13,4
NH₃	13,6	13,6	8,92
CH₄	7,54	7,54	7,54

Cuadro: Valores de Θ_v para algunos gases poliatómicos.

Gas	$\theta_v (K)$			
CO₂	3360	954(2)	1890	
H₂O	5360	5160	2290	
NH₃	14800	1360	4880(2)	2330(2)
CH₄	4170	2180(2)	4320(3)	1870(3)